A Monsieur le professeur Chatin
Membre de l'académie de médecine
hommage respectueux
Vigier

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DE PLUSIEURS PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le samedi 28 décembre 1861,

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE,

PAR PIERRE-VICTOR VIGIER,

Né à Vizille (Isère) le 28 juillet 1832.

Aide de chimie à l'École impériale polytechnique;
Ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris;
Médaille de bronze des hôpitaux (1860);
Membre de la Société chimique de Paris et de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1861

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DE PLUSIEURS PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le samedi 28 décembre 1861,

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE,

PAR PIERRE-VICTOR VIGIER,

Né à Vizille (Isère) le 28 juillet 1832.

Aide de chimie à l'Ecole impériale polytechnique;
Ex-interne des hôpitaux et hospices civils de Paris;
Médaille de bronze des hôpitaux (1860);
Membre de la Société chimique de Paris et de la Société d'émulation
pour les sciences pharmaceutiques.



PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1861

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIF

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Lecanu, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique.
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu, Chevallier	Pharmacie.
Guibourt	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin	Botanique.
Valenciennes	Zoologie.
Gaultier de Claubry	Toxicologie.
Buignet	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Wurtz.
Moquin-Tandon.

AGRÉGÉS.

MM. L. Figuifr.
Reveil.
Lutz.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE DE MA GRAND'MÈRE.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

A MES DEUX FRÈRES.

A M. CLOEZ,

RÉPÉTITEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE.

Comme témoignage de reconnaissance pour les enseignements utiles que j'ai puisés auprès de lui, et la bienveillance dont il m'a honoré pendant les cinq années que j'ai passées au laboratoire de l'École polytechnique.

A M. J. REGNAULD,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,

PROFESSEUR DE PHARMACOLOGIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS,

PHARMACIEN EN CHEF DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HÔPITAUX DE PARIS;

MON MAÎTRE DANS LES HÔPITAUX.

A M. BURIN DU BUISSON,

PHARMACIEN A LYON;

MON PREMIER MAITRE EN PHARMACIE.

A M. GOBLEY,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.

A MM. ROUSSEL ET MORIN,

PHARMACIENS EN CHEF DES HÔPITAUX.

Je prie MM. BOUILLAUD, MANEC, ALPH. GUÉRIN, JARJAVAY, DÉSORMEAUX, AD. RICHARD, médecin et chirurgiens des hôpitaux, d'agréer mes remercîments pour la bienveillance qu'ils m'ont accordée pendant le temps que j'ai passé dans leurs services.

PHOSPHURE DE SODIUM.

Quand on chauffe ensemble du phosphore et du sodium dans du gaz hydrogène ou azote, ces deux corps se combinent énergiquement avec production de chaleur et de lumière en formant du phosphure de sodium.

Ce composé n'a jamais été regardé par les chimistes comme un composé défini. Sa rapide altération à l'air et les projections auxquelles on est exposé pendant la réaction ont rendu ce procédé impraticable.

Pour se rendre maître de la réaction il s'agissait de trouver un liquide propre à dissoudre le phosphore et bouillant à une température supérieure à la fusion du sodium. L'huile de naphte et les huiles de houilles m'ont paru remplir ces conditions; seulement elles doivent être débarrassées de tous les corps oxygénés qu'elles contiennent par une rectification au moyen du sodium.

Cette rectification consiste à laisser séjourner pendant quelques jours, sur des petits morceaux de sodium, la partie de ces carbures d'hydrogène liquides qui bout entre 110 et 130°, et à la distiller sur du sodium en ayant soin de ne pas pousser trop loin la distillation.

Pour préparer le phosphure de sodium, on verse cette huile de naphte rectifiée dans une cornue tubulée munie de son récipient, on introduit un morceau de phosphore et un globule de sodium bien brillant, par conséquent récemment fondu; un courant d'hydrogène très-sec est maintenu

pendant tout le cours de l'opération. On chauffe, et dès que le sodium entre en fusion, les deux corps se combinent en produisant une légère lueur et une chaleur telle que le liquide distille rapidement. On voit immédiatement une masse poreuse noirâtre surnager et tomber peu à peu au fond de la cornue. La distillation continue, et après l'huile de naphte, c'est l'excès de phosphore qui passe dans le récipient. La cornue contient alors du phosphure de sodium en globules boursouflés d'une couleur bleuâtre irisée. En s'arrêtant en ce moment de l'opération, on a le phosphure de sodium peu agrégé; si l'on veut au contraire l'obtenir fondu on chauffe jusqu'à la fusion du verre. Dans cet état il est d'une couleur jaune verdâtre et se contracte par le refroidissement.

Le procédé que je viens d'indiquer est la modification de celui que j'ai publié dans le *Bulletin de la société chimique* du mois de février dernier. Je n'opérais pas alors dans l'hydrogène; dès que le phosphure était formé dans le toluène (hydrogène carboné liquide bouillant de 110 à 115°), je l'écrasais avec une baguette de verre et traitais la poudre noire par le sulfure de carbone. Après plusieurs décantations pour enlever le phosphore et le toluène en excès, je desséchais au bain-marie dans un courant d'hydrogène; mais cette méthode ne me donnait pas un produit pur. Ce phosphure noir pulvérulent mis en présence de l'éther iodhydrique pour former des radicaux phosphorés, donna de l'iodure de tétréthylphosphonium contenant une petite quantité du toluène employé auparavant. J'essayai alors la dessiccation à une plus haute température; mais le phosphure s'enflamma dans la cornue et laissa un résidu composé de phosphate de soude et de charbon. Mis au contact de l'eau ce phosphure se transformait violemment en hydrogène phosphoré non inflammable PhH^3, en hydrogène phosphoré inflammable PhH^2, en hydrogène phosphoré solide Ph^2H, laissant en même temps de la soude, du phosphate de soude et du charbon. En contact avec les acides, l'oxygène et le chlore, il s'enflammait en laissant aussi un dépôt de charbon.

Ce charbon provenait évidemment du toluène; mais à quel état cet hydrogène carboné se trouvait-il dans ce phosphure? Je crus d'abord à sa combinaison avec ce corps; mais le phosphate de soude formé dans les produits de la combustion qui s'était faite dans de l'acide carbonique m'accusa la présence de l'oxygène. Puisque le toluène était pur, l'oxygène ne pouvait provenir que de l'air ambiant, en effet, en opérant dans de l'hy-

drogène je n'eus plus de décompositions et j'obtins du phosphure de sodium pur.

Je cherchai ensuite quel rôle jouait l'oxygène dans le cours de l'expérience, quel était le produit incompatible auquel il donnait naissance? Au bout de quelque temps je vis dans tous mes ballons, contenant du phosphure et du toluène, une pellicule jaune, pâteuse, d'une odeur nauséabonde. Ce nouveau produit était insoluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, soluble dans l'eau en la rendant laiteuse, donnant, à la distillation à une température de 150° environ, un produit fixe et un carbure d'hydrogène. Diverses réactions me démontrèrent que ce corps était une combinaison d'acide phosphatique et de toluène. Cet acide phosphatique provenait de la combinaison lente de l'oxygène de l'air contenu dans le ballon avec le phosphore dissous dans le toluène. Ce composé se formait en quantité d'autant plus grande que, dans la préparation du phosphure de sodium, il y avait un plus grand excès de phosphore dans la liqueur et qu'on la tenait plus longtemps en ébullition. Ainsi, quand au lieu de décanter, on laisse refroidir le liquide dans la cornue ou le ballon, on voit le phosphure se déposer, le phosphore se cristalliser et la combinaison de toluène et d'acide phosphatique couvrir la surface du liquide d'une pellicule jaune et épaisse.

On évitera donc toujours la présence de corps étrangers dans le phosphure en faisant passer pendant l'opération un courant d'hydrogène sec et pur, et en se servant d'appareils bien lutés.

Le phosphure de sodium est un corps jaune verdâtre, amorphe, fondant à 450° degrés environ, inaltérable à une température plus élevée, se décomposant dans l'air humide en faisant entendre des petillements successifs causés par l'hydrogène phosphoré $Ph\,H^2$ qui s'enflamme. Il se conserve dans l'air, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique secs, dans le sulfure de carbone; mais il vaut mieux le conserver comme le sodium dans l'huile de naphte. Au contact de l'eau il donne naissance à de la soude et aux trois hydrogènes phosphorés $Ph\,H^3$ gazeux, $Ph\,H^2$ liquide qui s'enflamme à l'air et Ph^2H solide qui reste dans l'eau; quoique plus dense que l'eau, le phosphure remonte à la surface de ce liquide soutenu par les bulles de gaz qui se dégagent. Les acides réagissent sur ce phosphure avec une telle violence qu'il y a inflammation et projection de matière.

Chauffé dans un courant d'air sec ou d'oxygène, il brûle et laisse pour

résidu du phosphate de soude; mais ce dernier sel entoure si bien le globule de phosphure qu'il le préserve de la combustion complète.

Le chlore, sous l'influence de la chaleur, le transforme en perchlorure de phosphore et chlorure de sodium. Ce dernier sel entoure aussi le phosphure non attaqué; mais comme dans cette réaction il se produit un corps volatil, en chauffant plus fortement on arrive à ne laisser dans la cornue que du chlorure de sodium. Cette expérience est très-simple et m'a servi pour faire l'analyse du phosphure de sodium.

Analyse du phosphure de sodium. On fait passer dans une petite cornue un courant d'acide carbonique pur et sec. (On ne peut pas employer l'hydrogène parce que la combinaison du chlore avec le phosphore occasionnerait celle du chlore et de l'hydrogène et l'appareil serait mis en pièces.) Quand la cornue est remplie d'acide carbonique, on la bouche et on la pèse. On jette dedans un morceau de phosphure de sodium fondu, conservé dans de la benzine. On chauffe légèrement en maintenant le courant d'acide carbonique afin d'expulser la goutte de benzine qui mouillait le phosphure. On pèse de nouveau, l'excédant que l'on a sur la première pesée donne le poids du phosphure. Un récipient contenant de l'eau distillée est adapté à la cornue et l'on fait arriver un courant de chlore sec, il y a production de perchlorure de phosphore et de chlorure de sodium. Au moyen d'une lampe à gaz on achève la réaction en ayant soin de chauffer la voûte et le col de la cornue pour faire passer le perchlorure de phosphore dans le récipient contenant l'eau distillée.

La liqueur du récipient est évaporée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus d'acide chlorhydrique. L'acide phosphorique restant est versé dans un creuset de platine taré à l'avance et contenant 1 gramme de nitrate de plomb. On calcine, on pèse, et l'excès de poids du creuset moins 0,673, quantité d'oxyde de plomb contenu dans 1 gramme de nitrate, représente le poids d'acide phosphorique; duquel on déduit celui du phosphore qui existait dans le phosphure de sodium.

Quant au chlorure de sodium, resté dans la cornue, il est dissout, refondu dans un creuset de platine et pesé : de son poids on déduit celui du sodium qui existait dans le phosphure.

Voici les résultats d'une des analyses que j'ai faites de ce corps.

L'équivalent du sodium étant 23, celui du phosphore 31.

Phosphure de sodium employé. 0,220
Chlorure de sodium obtenu $ClNa$. 0,181

D'où l'on déduit :

Sodium Na. 0,071205

Soit 0/0 32,36 de sodium qui conduit au rapport 14,06.

D'autre part :

Acide phosphorique obtenu PhO^5. 0,330

D'où l'on déduit :

Phosphore Ph. 0,1440

Soit 0/0 65,49 de phosphore qui conduit au rapport 21,1.

Les nombres 14,06 et 21,1, réduits à leur plus simple expression, sont entre eux : : 2 : 3.

La formule du phosphure de sodium est donc $Na^2 Ph^3$.

En partant de cette composition $Na^2 Ph^3$, on trouve par ce calcul que 0,220 de phosphure donne 0,185 de chlorure de sodium et 0,337 d'acide phosphorique : nombres qui donnent 0/0 33,081 de sodium et 66,919 de phosphore dont les rapports sont 14,4 et 21,6.

En comparant ces chiffres avec ceux de l'analyse, on voit bien que les premiers conduisent à la formule $Na^2 Ph^3$.

Cette formule $Na^2 Ph^3$ est bien inattendue, d'après ce qu'on connaît sur le phosphure de calcium, et ce n'est qu'après plusieurs analyses que je me suis rendu à l'évidence. — Dans d'autres essais, sans peser le phosphure, en cherchant simplement le rapport qui existait entre les deux corps combinés, j'ai toujours trouvé 1 de sodium et 1 1/2 de phosphore.

Puisque ce sel n'est composé que de phosphore et de sodium, j'ai cherché par la synthèse à avoir un contrôle certain de l'analyse ; je fis l'expérience suivante : A un tube fermé contenant un peu d'huile de naphte, j'adaptai un bouchon traversé par deux petits tubes devant servir à un courant d'hydrogène ; je fis la tare de cet appareil plein d'hydrogène ; j'ajoutai ensuite dans le tube un globule de sodium, je pesai, et j'eus ainsi le poids du sodium que j'allais convertir en phosphure. Un morceau de

phosphore introduit dans le tube compléta la préparation. Sous l'influence de la chaleur la combinaison s'effectua, l'huile de naphte et le phosphore en excès distillèrent : il ne resta dans le tube que le phosphure fondu. Connaissant le poids de l'appareil, celui du sodium, en pesant de nouveau, j'avais le poids du phosphure qui s'était combiné. Cette manière d'agir me donna toujours un poids trop fort pour le phosphore à cause de la difficulté de chasser toutes les vapeurs.

J'essayai une autre méthode : je fis entrer du phosphore et du sodium en combinaison par équivalents en me servant du petit tube dont je viens de parler : un équivalent de sodium, c'est-à-dire 0,23°, étant mis en présence de deux équivalents de phosphore, c'est-à-dire 0,62°, une certaine quantité de phosphore distilla à la fin de l'opération ; en ne prenant qu'un équivalent et demi de phosphore, c'est-à-dire 0,465, tout entra en combinaison.

Cette expérience me démontra que la formule $Na^2 Ph^3$ représentait bien le phosphure de sodium le plus phosphoré et le plus fixe que l'on puisse obtenir. — Donc, toutes les fois que le sodium se trouve chauffé dans un excès de phosphore, c'est le corps $Na^2 Ph^3$ qui prend naissance.

Il était curieux de savoir si le phosphure de sodium préparé par voie directe avait la même composition et se trouvait être un corps défini contrairement à l'opinion générale. Pour obtenir ce phosphure, je mis du sodium et du phosphore dans une capsule en fer recouverte d'une cloche percée dans laquelle arrivait de l'acide carbonique pur et sec ; dès que le sodium entra en fusion, la réaction eut lieu en causant des projections dangereuses. En versant de la benzine par l'ouverture de la cloche, j'ai pu retirer des fragments du phosphure en les préservant ainsi du contact de l'air. Ces morceaux de phosphure, très-agrégés, ne présentaient aucune tendance à la cristallisation ; ils étaient d'une couleur verdâtre et n'avaient pas tous la même composition. — Chauffés jusqu'à leur fusion, en présence du phosphore, ils donnaient le produit final $Na^2 Ph^3$; mais ces expériences sont difficiles ; le procédé par l'huile de naphte est certainement plus avantageux.

Le phosphore peut donner avec le sodium des corps moins phosphorés que $Na^2 Ph^3$. Dans le petit tube dont il est question plus haut, en pesant par équivalents, il m'était facile de voir si les résultats étaient différents.

Ainsi un équivalent de sodium et un équivalent de phosphore donnèrent

un phosphure qui, au lieu d'être verdâtre, se rapprochait du bleu foncé présentant une masse fondue parfaitement homogène. Il se comportait avec les réactifs comme le précédent, seulement il produisait une moins grande quantité d'hydrogène phosphoré solide lorsqu'on le décomposait par l'eau.

En prenant deux équivalents de sodium et un équivalent de phosphore, on a un produit boursouflé tout à fait bleuâtre irisé, réagissant de la même manière que les précédents et donnant au contact de l'eau un vif dégagement d'hydrogène phosphoré inflammable sans laisser dans ce liquide de l'hydrogène phosphoré solide. Propriété qui permet de ne pas le confondre avec $Na^2 Ph^3$ qui en produit une grande quantité.

En augmentant les proportions de sodium, c'est-à-dire en prenant trois équivalents pour un de phosphore, on n'obtient plus que des mélanges dans lesquels on aperçoit du sodium non attaqué. Comme on le voit, ces deux phosphures $Na Ph$ et $Na^2 Ph$ se sont formés parce qu'on a pris soin de peser le phosphore nécessaire à leur composition. Si on leur ajoutait encore du phosphore, ils passeraient tous deux à l'état de $Na^2 Ph^3$.

J'ai tenté plusieurs autres essais pour produire du phosphure de sodium. Bien que quelques-uns aient été infructueux, je vais en rendre compte pour servir à l'histoire de ce corps. De même que le toluène et l'huile de naphte, les hydrogènes carbonés liquides bouillant au-dessus de 100°, peuvent servir de corps intermédiaire. Ainsi la naphtaline réussit tout aussi bien quant à la réaction; mais il est plus difficile de s'en débarrasser parce qu'elle est trop peu volatile et cristallise trop facilement.

Le chloroforme traité par le sodium à 200° dans un tube fermé n'est pas décomposé. J'ai cherché à utiliser cette propriété pour faire le phosphure; mais le métal n'a fait que se phosphurer à sa surface.

Lorsqu'on chauffe du sodium et du phosphore dans la liqueur des Hollandais brômée $C^4 H^4 B^2$, elle est décomposée et la réaction a lieu avec une telle violence que l'appareil peut être brisé.

L'amalgame de sodium traité directement par le phosphore dans un tube fermé à un bout dans lequel passe un courant d'hydrogène, est attaqué lentement, le phosphore en excès et le mercure distillent, on a pour résidu le phosphure. C'est le mercure qui, n'étant pas attaqué à l'état métallique par le phosphore sert de corps intermédiaire.

Le phosphore rouge ne peut en aucune façon remplacer le phosphore en

bâton dans la préparation du phosphure de sodium. Il n'est attaqué par le sodium que lorsque de l'état rouge il est passé par la chaleur à l'état de phosphore ordinaire. De plus, il a une réaction acide, ce qui achève de le rendre impropre à cette expérience.

A propos de la préparation des phosphures d'hydrogène. — Quand on jette dans l'eau du phosphure de sodium il y a production des trois hydrogènes phosphorés Ph^2H, PhH^2, PhH^3. Il est bien difficile d'expliquer l'équation de cette décomposition et je ne crois pas qu'on puisse donner la formule d'un phosphore alcalin d'après l'hydrogène phosphoré qu'il dégage au contact de l'eau. Le phosphure de calcium ou encore de chaux est, comme on le sait, un mélange de chaux, de phosphate de chaux et d'un peu de phosphure. On est obligé, pour se rendre compte de la composition de ce phosphure, de raisonner par analogie, d'après les phosphures d'hydrogène qu'il produit. J'ai vu, d'après mes expériences, qu'on devait apporter beaucoup de réserve pour assigner une formule à ce corps.

Quand, dans les cours de chimie, on veut montrer la production de l'hydrogène phosphoré inflammable à l'air, on jette un morceau de phosphure de calcium dans l'eau et l'hydrogène phosphoré s'enflamme à la surface du liquide en formant de larges couronnes de fumée caractéristiques. On peut très-bien se servir du phosphure de sodium dont la réaction avec l'eau est plus énergique, par conséquent plus brillante. Pour cette expérience il n'est pas nécessaire d'obtenir du phosphure fondu, on peut le préparer en quelques minutes dans un tube fermé à un bout comme cela est indiqué plus haut.

Quand on veut un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 avec le phosphure de calcium, on jette les morceaux de phosphure à travers un tube plongeant dans un ballon, contenant de l'acide chlorhydrique étendu et traversé par un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique; le phosphure tombe au fond du ballon et il ne se dégage que de l'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3, car l'hydrogène phosphoré liquide PhH^2 est transformé par l'acide chlorhydrique en hydrogène phosphoré solide et gazeux. Si l'on veut obtenir l'hydrogène phosphoré liquide, au lieu d'acide chlorhydrique, on met de l'eau dans le ballon et un appareil réfrigérant propre à retenir ce liquide inflammable.

Pour opérer avec le phosphure de sodium, il faut faire subir une modifi-

cation à l'appareil, il faut supprimer le tube plongeant dans le ballon parce que le phosphure, soutenu par les bulles de gaz, ne tombe pas au fond du liquide, et le remplacer par une allonge recourbée et penchée, traversée par de l'acide carbonique et contenant le phosphure que l'on veut employer. En secouant l'allonge, le phosphure tombe dans l'eau ou l'acide chlorhydrique et se décompose. Il restait encore à produire le phosphure de sodium en grande quantité. On y arrive facilement en ayant soin d'ajouter d'abord dans l'appareil une forte proportion de sodium et le phosphure ensuite, petit à petit, à mesure qu'il se combine. On distille jusqu'à dessiccation, la fusion étant inutile.

Préparation des bases phosphorées. — M. Paul Thenard, en faisant passer du chlorure de méthyle sur du phosphure de calcium chauffé au rouge, a obtenu plusieurs corps parmi lesquels un liquide bouillant à une température assez élevée, inflammable et détonant à l'air, dont la formule est $(C^2H^3)^2Ph$, correspondant à celle du cacodyle.

MM. Cahours et Hoffmann, en traitant le phosphure de sodium par l'éther méthyliodhydrique C^2H^3I, ont remarqué la formation de radicaux phosphorés analogues aux radicaux arséniés et antimoniés. Ainsi, ils ont reconnu l'existence de $(C^2H^3)^2Ph$ cacodyle phosphoré spontanément inflammable, de $(C^2H^3)^3Ph$ triméthylphosphine et de $(C^2H^3)^4PhI$ iodure de tétraméthylphosphonium, belle substance cristalline correspondant à l'iodure de tétraméthylammonium.

Ces deux savants disent que les autres éthers iodhydriques offrent des combinaisons analogues avec le phosphure de sodium; mais que la préparation de ce dernier corps présente de grandes difficultés.

J'ai traité dans une cornue le phosphure de sodium préparé dans l'huile de naphte et non fondu par de l'éther iodhydrique C^4H^5I. Les deux corps réagissent tranquillement l'un sur l'autre en chauffant légèrement; j'ai cohobé l'éther iodhydrique jusqu'à complète transformation; augmentant alors la température il a passé à la distillation de l'iodure de tétréthylphosphonium $(C^4H^5)^4PhI$, de la triéthylphosphine $(C^4H^5)^3Ph$ et $(C^4H^5)^2Ph$, corps qui a détoné en s'enflammant au contact de l'air. Le liquide distillé de nouveau sur du phosphure de sodium, donne pour résultat définitif de l'iodure de tétréthylphosphonium $(C^4H^5)^4PhI$, substance dont la cristallisation est facile, et qui, traitée par de la potasse, donne de la triéthylphos-

phine. Cette base exposée à l'air se convertit rapidement en oxyde de triéthylphosphine.

Avec l'éther méthyliodhydrique, j'ai obtenu les corps trouvés par MM. Cahours et Hoffmann $(C^2H^3)^2Ph$, $(C^2H^3)^3Ph$ et $(C^2H^3)^4PhI$. Il est certain qu'en faisant réagir sur le sodium l'éther propyliodhydrique que M. Würtz produit maintenant avec facilité, on aurait une réaction qui donnerait dans la série propylique des résultats semblables à ceux des séries éthylique et méthylique.

Il est curieux de voir la promptitude avec laquelle ces composés de deux équivalents de radicaux et d'un de métalloïde s'enflamment et se décomposent à l'air $(C^2H^3)^2Ph$, $(C^4H^5)^2Ph$, $(C^2H^3)^2As$, PH^2, SiH^2. Il paraît évident que AsH^2 qui n'existe pas encore sera aussi un corps inflammable.

M. Cahours, en observant attentivement la manière d'être de ces radicaux phosphorés et arséniés, a remarqué quelles tendances ils avaient à revenir au type As ou PhX^3 et As ou PhX^5, correspondant à AsO^3, AsO^5 et PhO^3, PhO^5. Il en a déduit une théorie importante qui jusqu'à présent paraît se confirmer. Ainsi, si l'on cherche à obtenir $(C^4H^5)^4Ph$, un équivalent d'iode viendra s'ajouter et formera l'iodure de tétréthylphosphonium, groupement correspondant à PhX^5.

Ces radicaux phosphorés viennent de prendre un développement considérable, grâce aux découvertes récentes de M. Hoffmann : il est donc important de les obtenir facilement. La préparation facile du phosphure de sodium semble appelée à rendre quelques services dans cet ordre de faits.

Quand on remplace le sodium par le potassium, on voit que ce dernier se comporte tout à fait de la même manière. On obtient donc du *phosphure de potassium;* mais n'ayant pas encore achevé l'étude de ce composé, je n'en parlerai pas encore.

Il est à présumer que tous les métaux de la première section se comporteront comme le sodium et que l'on pourra avoir ainsi leurs phosphures.

PHOSPHURE DE ZINC.

En 1740, Margraff, de Berlin, chercha à allier le phosphore aux principaux métaux connus à cette époque. Pour y arriver, il soumit à la distillation, dans une cornue de grès, le phosphore avec chaque métal en particulier. A l'action de la première chaleur, le phosphore distillait laissant le métal inattaqué. Cependant il n'en fut pas de même pour le zinc. Ce métal était devenu plus *aigre*, c'est-à-dire plus cassant. Il attribua cette transformation à sa combinaison avec le phosphore et étudia avec soin les différentes phases de l'opération : la combinaison s'effectua avec *véhémence*, et il constata bien que le produit grisâtre qui garnissait le fond de la cornue était du zinc *phosphuré ;* mais avec les moyens dont il disposait alors, il ne put connaître dans quelles proportions le zinc et le phosphore étaient entrés en combinaison. De même, il ne donna pas la composition des petites aiguilles rougeâtres qui tapissaient la voûte de la cornue. Jusqu'à ce jour, l'analyse de ces petites houppes n'a pas été faite, et les auteurs les appellent *fleurs de Margraff.*

En 1786, Bertrand Pelletier fit plusieurs phosphures métalliques en soumettant à une forte chaleur, dans un creuset brasqué, un mélange intime de verre phosphorique (acide phosphorique), de charbon et de métal. Quelques années plus tard, s'étant *enhardi* à toucher le phosphore (comme il le dit lui-même), il projeta ce corps sur les métaux en fusion dans un petit creuset. Il obtint ainsi plusieurs phosphures, parmi lesquels se trouve celui de zinc. Pour éviter la formation d'oxyde de zinc qui avait encombré l'opération de Margraff, il mit à la surface du métal fondu de la poix-résine. Après refroidissement, il trouva le zinc plus gris, moins brillant, plus cassant et boursouflé, ayant une tendance à la cristallisation. Il remarqua en outre les fleurs de Margraff à la partie supérieure du creuset, et n'en donna pas la composition.

Voulant préparer du phosphure de zinc, je me suis servi de divers procédés ; mais je ne parlerai que de celui auquel je me suis arrêté, qui seul

m'a donné un produit pur et défini. Il est fondé sur l'action de la vapeur de phosphore sur celle de zinc dans une atmosphère d'hydrogène.

On introduit dans un tube de porcelaine, muni à chaque extrémité de deux petits ballons tubulés, et placé sur un fourneau long légèrement incliné, deux nacelles contenant, l'une du zinc, l'autre du phosphore ; la première est au milieu du fourneau ; la deuxième est en dehors, du côté où arrive un courant d'hydrogène sec. On chauffe la partie du tube où est la nacelle de zinc, et lorsqu'on s'aperçoit que le zinc entre en ébullition (ce qui ne présente aucune difficulté grâce aux deux ballons qui permettent de voir tout ce qui se passe dans le tube), on fait distiller le phosphore au moyen d'une lampe à gaz ou de quelques charbons ardents ; les deux vapeurs de phosphore et de zinc se combinent avec un certain éclat, et l'excès de phosphore se condense dans le ballon inférieur. Il est nécessaire alors de diminuer un peu le feu, afin de ne pas décomposer le phosphore formé : décomposition qui produit immédiatement de l'hydrogène phosphoré qu'on aperçoit au bout du tube de dégagement.

Quand le tube de porcelaine est refroidi, on le brise et l'on trouve alors dans la nacelle de beaux cristaux prismatiques de 1 à 2 centimètres de longueur, présentant un chatoiement semblable à ceux de bismuth, une autre matière grise, boursouflée, friable ; enfin, contre les parois du tube encore des aiguilles prismatiques et une matière fondue à cassure très-brillante. L'analyse de ces trois produits démontre qu'ils ont la même composition et répondent à la formule $PhZn^3$. C'est du phosphure de zinc pris sous trois états : cristallisé, boursouflé et fondu.

On peut obtenir le phosphure de zinc en grande quantité en employant, au lieu d'un tube, deux cornues. Dans un fourneau, on place une cornue de grès contenant du zinc, et dans la tubulure de laquelle vient s'adapter le col recourbé d'une petite cornue de verre tubulé contenant du phosphore. Un courant d'hydrogène sec règne pendant toute la durée de l'opération. Les vapeurs de phosphore arrivent sur le zinc en ébullition au gré de l'opérateur, et celles qui ne sont pas entrées en combinaison se condensent dans le récipient. Quand on casse la cornue, on trouve sa voûte tapissée de phosphure de zinc.

Ce corps ne s'altère pas à l'air ; soumis à une forte chaleur, il se sublime, et s'il reçoit alors le contact de l'air, il brûle et passe à l'état de phosphate de zinc. Sa cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Il est très-

friable et répand une odeur de phosphore quand on le pulvérise. Sa densité est de 4,72. Ces cristaux sont des prismes droits ou obliques à base rhombe. Il est moins fusible que le zinc, et à propos de ce point de fusion, il est remarquable de voir tous les phosphures des métaux qui ne fondent qu'à une température, par exemple, au-dessus de 800 à 900 degrés, être plus fusibles que ces métaux, tandis que les métaux qui fondent à une température inférieure donnent des phosphures moins fusibles qu'eux.

Le phosphure de zinc traité à chaud par les acides sulfurique ou chlorhydrique donne un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 et du sulfate ou du chlorure de zinc. L'acide nitrique le dissout complétement, et dans cette dissolution on peut doser le zinc et l'acide phosphorique. Il n'est pas attaqué par les alcalis. L'hydrogène le réduit à une température légèrement supérieure à celle de sa formation en dégageant de l'hydrogène phosphoré gazeux. Le chlore le transforme à chaud en en chlorure de phosphore et en chlorure de zinc.

L'éther iodhydrique a une action toute particulière sur le phosphure de zinc. En juillet 1859, M. Cahours m'en demanda quelques cristaux pour les soumettre à l'action de l'iodure d'éthyle dans un tube fermé; il a reproduit ainsi :

$$Ph(C^4H^5)^3HIZnI \quad \text{et} \quad Ph(C^4H^5)^4IZnI,$$

combinaison d'iodure de zinc avec l'iodure de tétréthylphosphonium.

Comme on le voit, c'est toujours le groupement PhX^5. Ces produits, en présence d'une solution de potasse, donnent du zincate de potasse et $(C^4H^5)^4PhI$, qui à son tour traité par des fragments de potasse, donne naissance à $(C^4H^5)^3Ph$ la triéthylphosphine.

Analyse du phosphure de zinc. — On prend un poids déterminé de phosphure et on le dissout dans l'acide nitrique pur. En traitant la dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc est précipité à l'état de sulfure de zinc; ce précipité après avoir été lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique est traité par de l'acide chlorhydrique pur qui le transforme en chlorure de zinc; ce chlorure de zinc, traité lui-même par le carbonate de soude, donne un précipité de carbonate de zinc, qui lavé, séché et calciné dans un creuset de platine, donne un certain poids d'oxyde de zinc duquel on peut déduire celui du zinc.

D'autre part les eaux sulfureuses contenant l'acide phosphorique sont soumises à une évaporation ménagée, quand la liqueur ne contient plus aucune trace de sulfure elle est versée dans un creuset de platine taré contenant un poids connu d'oxyde de plomb. Il se fait du phosphate de plomb fondu ; le creuset étant pesé de nouveau, son augmentation de poids donne le poids d'acide phosphorique duquel on déduit celui du phosphore qui s'était combiné au zinc.

C'est en opérant ainsi que je suis arrivé à asssigner au phosphure de zinc la formule $Ph\,Zn^3$.

Voici d'ailleurs les nombres obtenus d'une analyse.

L'équivalent du phosphore étant 31, celui du zinc 32,53 :

Phosphure de zinc employé.	0,321
Oxyde de zinc produit.	0,299

D'où l'on déduit :

Zinc.	0,2399

Soit 0/0 74,75 de zinc qui conduit au rapport 22,98.

D'autre part :

Acide phosphorique produit.	0,178

D'où l'on déduit :

Phosphore.	0,07771

Soit 0/0 24,21 qui conduit au rapport 7,8.

Or les nombres 7,8 et 22,98 sont entre eux :: 1 : 3.

La formule du phosphure de zinc est $Ph\,Zn^3$.

On peut faire la vérification. En admettant $Ph\,Zn^3$, on calcule pour 0,321 de matière 75,89 de zinc et 24,88 de phosphore 0/0 dont les rapports sont 8 pour le phosphore et 23,32 pour le zinc 8:23,32::1:3. En comparant ces chiffres on voit que les premiers conduisent bien à la formule $Ph\,Zn^3$.

FLEURS DE MARGRAFF.

Comme je l'ai dit précédemment, Margraff et B. Pelletier en faisant du phosphure de zinc avaient été surpris de trouver dans la préparation des petites houppes cristallines brillantes, transparentes, d'une couleur rouge orangé. Ils n'avaient jamais pu en éviter la formation et ne leur donnaient pour caractères que la propriété de s'enflammer quand on les chauffe au contact de l'air et de fondre en *verre phosphorique.*

J'ai observé aussi ces petits cristaux à l'extrémité du tube de porcelaine qui m'avait servi à faire du phosphure de zinc. Il y en avait si peu que je fus obligé de faire plusieurs opérations pour en obtenir quelques centigrammes. Ces cristaux, soumis à l'action de l'acide sulfurique, ne subirent aucune altération, l'acide chlorhydrique les attaqua légèrement; mais l'acide nitrique au contraire les détruisit rapidement. Cette dissolution ne contenait que de l'acide phosphorique et du zinc chauffé à 150° environ sur une lame métallique; ils s'enflammèrent comme le phosphore et laissèrent un résidu de phosphate de zinc. Je fus convaincu que les fleurs de Margraff étaient du phosphate de zinc cristallisé coloré par du phosphore rouge. Comment ce sel qui ne se trouve qu'à l'état amorphe avait-il pu prendre la forme cristalline pendant le cours de cette opération? L'examen attentif de ces petits cristaux me démontra qu'ils étaient en tout point semblables à ceux du phosphure de zinc. Ils s'étaient donc formés par épigénie, c'est-à-dire que l'air arrivant très-lentement et en très-petite quantité dans mon appareil transformait sur place le phosphure en phosphate, et le phosphore se trouvant en présence à cette température de l'extrémité du tube (environ 150 à 200°) passait à l'état rouge. Une expérience vient encore confirmer cette manière de voir : en chauffant dans un tube de porcelaine du phosphore de zinc, j'obtins des cristaux extrêmement blancs de phosphate de zinc pur. On pourra les nommer *fleurs de Margraff blanches.* Dans cette opération, il n'y avait pas de phosphore en excès pour les colorer.

Les fleurs de Margraff ne sont donc, dans la préparation du phosphure de zinc, qu'un accident qu'on pourra éviter en ayant un appareil hermétiquement bouché et toujours plein d'hydrogène.

Si l'on voulait en obtenir, il faudrait bien se garder de ménager des ouvertures ou d'introduire des bulles d'oxygène, car le tube éclaterait, ou bien il se formerait de l'oxyde de zinc qui encombrerait l'opération ; le meilleur moyen consiste à se servir de tubes en terre cuite. Ces tubes sont poreux, et sous l'action de cette forte chaleur laissent passer un peu d'air. On peut aussi recueillir autant de fleurs de Margraff qu'on le désire,

---

PHOSPHURE DE CADMIUM.

Le cadmium, ce métal si voisin du zinc, soumis aux mêmes expériences, a donné les mêmes résultats. Le phosphure de cadmium se prépare absolument de la même façon que le phosphure de zinc ; seulement le feu doit être moins violent, puisque le cadmium distille à une température inférieure à celle du zinc. La combinaison s'effectue avec plus de calme et peu d'éclat. A cause de la grande volatilité de ce métal, il vaut mieux se servir de la cornue de grès que du tube de porcelaine. Après l'opération, on trouve la voûte de la cornue tapissée de cristaux plus fins et plus petits que ceux du phosphure de zinc, offrant une couleur et un chatoiement semblables.

Si par hasard un peu d'air s'introduit dans l'appareil, on trouve aussi de petites houppes de phosphate de cadmium colorées par du phosphore rouge, complétement identiques aux fleurs de Margraff. Ces cristaux peuvent être obtenus blancs de la même manière que ceux de phosphate de zinc.

Le phosphure de cadmium chauffé à l'air brûle et laisse un résidu de phosphate de cadmium. Il est moins fusible que le cadmium. Traité par l'hydrogène, par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, il se comporte comme le phosphure de zinc.

Ces deux phosphures ont tant de rapports entre eux que l'étude de l'un entraîne l'étude de l'autre.

La formule chimique du phosphure de cadmium est $Ph\,Cd^3$.

Son analyse se fait de la même manière que celle du phosphure de zinc.

Voici les résultats que j'ai obtenus :
L'équivalent du phosphure est 31; celui du cadmium 56.

Phosphure de cadmium employé	0,247
Oxyde de cadmium produit.	0,229

D'où l'on déduit :

Cadmium.	0,20037

Soit 0/0 81,12, dont le rapport est 14,48.

D'autre part :

Acide phosphorique produit.	0,083

D'où l'on déduit :

Phosphore.	0,036237

Soit 0/0 14,67 dont le rapport est 4,73.

Or

$$4{,}73 : 14{,}48 :: 1 : 3.$$

La formule de ce phosphure est $Ph\,Cd^3$.

On peut vérifier, comme précédemment, en partant de la formule $Ph\,Cd^3$.

On obtient 0,2383 d'oxyde de cadmium et 0,08808 d'acide phosphorique donnant 0/0 84,42 de cadmium, dont le rapport est 15, et 15,57 de phosphore dont le rapport est 5.

$$5 : 15 :: 1 : 3.$$

En comparant les chiffres, on voit que, d'après les résultats, la formule est bien $Ph\,Cd^3$.

PHOSPHURE D'ÉTAIN.

L'appareil dont j'ai donné précédemment la description m'a servi à former plusieurs autres phosphures métalliques. En remplaçant la nacelle de zinc par une contenant de l'étain, le phosphore se combine à l'étain fondu sans éclat, et après refroidissement on a un lingot de la forme de la nacelle offrant à sa surface une cristallisation enchevêtrée présentant une grande facilité de clivage. Ce lingot rompu présente alors intérieurement de beaux cristaux. Ce sont des prismes obliques à base rhombe. Il y a trois clivages obliques; si l'on regarde les faces de clivage comme parallèles aux faces de la forme primitive, on aurait pour angle de la base sur les faces du prisme environ 101°, et pour angle aigu des faces du prisme environ 58°.

Le phosphure d'étain soumis à l'action de la chaleur fond et perd son phosphore que l'on voit brûler à la surface en se dégageant petit à petit de sa combinaison. L'acide sulfurique n'a pas d'action sur ce corps; mais il est attaqué par le chlore et l'acide nitrique. Il est facilement réduit par l'hydrogène; aussi, dans sa préparation, il faut diminuer le feu après la distillation du phosphore.

PHOSPHURE DE MAGNÉSIUM.

N'ayant pu encore terminer l'étude de ce corps nouveau, je ne puis en dire que quelques mots. Le magnésium mis dans mon appareil en présence de la vapeur de phosphore s'est combiné avec elle à la température du rouge sombre et a donné naissance à un phosphure qui s'altère promptement au contact de l'air humide. Il décompose l'eau à la température

ordinaire en dégageant de l'hydrogène phosphoré gazeux PH^3. Il ne m'a pas paru avoir de tendance à la cristallisation.

PHOSPHURE D'ALUMINIUM.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir le phosphure d'albuminium par ce moyen, parce que ce corps se détruit à cette température élevée à mesure qu'il se forme, et le dégagement d'hydrogène phosphoré qui se produit pendant l'opération est la preuve de ce fait.

Une communication de M. J. Regnault à la Société chimique, sur les propriétés de l'amalgame d'aluminium, me suggéra l'idée d'essayer l'action du phosphore sur ce corps. Une lame d'aluminium, soumise à l'action du courant électrique dans une solution de nitrate ou chlorure de mercure, s'amalgame, le mercure vient se déposer à sa surface; si, après avoir lavé cette lame avec de l'acide sulfurique dilué, on la laisse à l'air, elle se couvre à l'instant d'une couche d'alumine, l'aluminium s'est combiné avec l'oxygène de l'air plus rapidement qu'un métal de la première section. J'ai voulu voir si les propriétés de l'aluminium ainsi exaltées pour l'oxygène le seraient pour le phosphore; je jetai la lame amalgamée au milieu des vapeurs de phosphore et la combustion s'effectua, très-superficielle il est vrai, mais enfin assez sensible pour donner l'espoir de produire du phosphure d'aluminium si l'on opérait avec une grande quantité d'amalgame. On pourra toujours se débarrasser facilement du mercure. Ce phosphure, comme celui de magnésium, a donné naissance, au contact de l'eau, à de l'hydrogène phosphoré gazeux.

Le phosphure d'antimoine ne s'obtient pas non plus par mon procédé. J'ai cherché à le faire sous pression dans des tubes semblables à ceux que M. Cloëz a employés pour fondre l'arsenic, c'est-à-dire un tube en verre

vert, maintenu par du sable dans un tube en fer fermé aux deux bouts. Le phosphore et l'antimoine introduits dans le tube de verre le brisèrent au moment de la combinaison et l'expérience n'eut aucun succès. En remplaçant l'antimoine par le mercure, il n'y eut aucune réaction, le phosphore devenu rouge contenait des globules de mercure disséminés dans la masse.

Je suis parvenu à effectuer la combinaison du phosphore et du bismuth en faisant bouillir le phosphore sur le bismuth en fusion, dans un matras d'essayeur toujours plein d'acide carbonique. Le bismuth fondant à 264° et le phosphore distillant à 290° se trouvent ainsi en contact à l'état liquide. La surface du métal devient couleur marron et offre une petite cristallisation. Quand on chauffe ce phosphure, il laisse échapper son phosphore.

L'appareil que j'ai décrit à propos du phosphure de zinc peut servir à la préparation des phosphures des métaux des dernières sections, à condition que ces métaux soient à l'état réduit. Seulement, les phosphures que l'on obtient ainsi sont pulvérulents, noirâtres, et sont loin d'offrir l'aspect des phosphures cristallisés de zinc, de cadmium et d'étain.

Vu bon à imprimer,

Le Directeur,

BUSSY.

Permis d'imprimer,

Pour le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L'Inspecteur de l'Académie,

DELALLEAU.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, 26, rue Racine.

